

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月19日  
Date of Application:

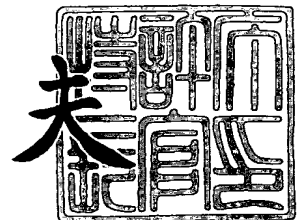
出願番号 特願2003-075498  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-075498]

出願人 株式会社リコー  
Applicant(s):

2003年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3089618

【書類名】 特許願

【整理番号】 0208360

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成用トナー

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 田中 千秋

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 渡邊 真弘

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 高田 毅

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 井上 竜太

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

    【代表者】 桜井 正光

【代理人】

    【識別番号】 100074505

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物を含むことを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項 2】 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも脱溶剤時に該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物からなるゲル構造を含むことを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項 3】 該ポリエステル樹脂の酸価が  $3 - 45 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の画像形成用トナー。

【請求項 4】 該金属アルコラート及び又は金属キレートの金属イオンがアルミニウム、チタン及びジルコニウムの中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 5】 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物を含むことを特徴とする画像形成用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成用トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法による画像形成は、米国特許第 2, 297, 691 号明細書（特許文献 1）、特公昭 49-23910 号公報（特許文献 2）及び特公昭 43-24

748号公報（特許文献3）などに各種の方法が記載されているように、一般には光導電性物質を用いて作成された感光体に種々の手段により電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤を用いて現像した後、該現像剤による像を必要に応じて紙などに転写し、さらに加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などによって定着して、行われるものである。

#### 【0003】

電氣的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた液体現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然又は合成樹脂にカーボンプラックなどの着色剤を分散して作成される乾式現像剤（以下トナーと称する）を用いる乾式現像方式があり、近年乾式現像方式が広く使用されている。

#### 【0004】

乾式現像方式で用いられている定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。近年はトナーの低温定着化による省エネルギーを図るため、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。1999年度の国際エネルギー機関（IEA）のDSM（Demand-side Management）プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表され、30cpm以上の複写機については、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10～30ワット以下（複写速度で異なる）とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が要求されている。

#### 【0005】

この要求を達成するための方法の一つとして、加熱ヒートローラ等の定着部材を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、十分満足できるものではない。

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナー定着温度を低下させることが必須の技術的達成事項であると考えられる。

#### 【0006】

こうした低温定着化に対応すべく、従来多用されてきたスチレン-アクリル系樹脂にかえて、低温定着性にすぐれ耐熱保存性も比較的良いポリエステル樹脂の使用が試みられている〔特開昭60-90344号公報（特許文献4）、特開昭64-15755号公報（特許文献5）、特開平2-82267号公報（特許文献6）、特開平3-229264号公報（特許文献7）、特開平3-41470号公報（特許文献8）、特開平11-305486号公報等（特許文献9）〕。また、低温定着性の改善を目的にバインダー中に特定の非オレフィン系結晶性重合体を添加する試み〔特開昭62-63940（特許文献10）、結晶性ポリエステルを用いる試み〔特許第2931899号（特許文献11）〕〕があるが、分子構造、分子量について最適化されているとはいえない。

#### 【0007】

しかしながら、これら従来公知の技術を適用してもDSM（Demand-side Management）プログラムの仕様を達成することは不可能であり、従来の技術領域よりさらに進んだ低温定着技術の確立が必要である。

更なる低温定着化のためには、樹脂そのものの熱特性をコントロールすることが必要となるが、ガラス転移温度（ $T_g$ ）を下げすぎると耐熱保存性を悪化させたり、分子量を小さくして樹脂をF1/2温度を下げすぎるとホットオフセット発生温度を低下させるなどの問題がある。このため、樹脂そのものの熱特性をコントロールすることにより低温定着性に優れかつホットオフセット発生温度の高いトナーを得るには至っていない。

こうした欠点を解消すべく、バインダー樹脂にポリエステル樹脂を用いかつイソシアネート反応を伴って水中でトナー粒子化する手法が提案されている〔特開平11-149180号公報（特許文献12）〕。しかしながらこの手法を持っても十分に低温定着を達成しているとは言い難く、さらにイソシアネート-アミン反応によるウレア基の生成で正帯電性のトナー粒子となり、負帯電性のトナーへの適応は、難しかった。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

米国特許第2,297,691号

**【特許文献 2】**

特公昭 4 9 - 2 3 9 1 0 号公報

**【特許文献 3】**

特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報

**【特許文献 4】**

特開昭 6 0 - 9 0 3 4 4 号公報

**【特許文献 5】**

特開昭 6 4 - 1 5 7 5 5 号公報

**【特許文献 6】**

特開平 2 - 8 2 2 6 7 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 3 - 2 2 9 2 6 4 号公報

**【特許文献 8】**

特開平 3 - 4 1 4 7 0 号公報

**【特許文献 9】**

特開平 1 1 - 3 0 5 4 8 6 号公報等

**【特許文献 1 0】**

特開昭 6 2 - 6 3 9 4 0

**【特許文献 1 1】**

特許第 2 9 3 1 8 9 9 号

**【0 0 0 9】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法など静電潜像を現像するとき  
に用いられる画像形成用トナーにおいて、十分な低温定着性・広範囲な定着温度  
領域の確立及び良好なるトナー帯電性による高精細画像を得ることを目的とした  
画像形成用トナー及びその製造方法を提供することをその課題とする。

**【0 0 1 0】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、優れた低温定着性と耐オフセット性能及び良好なる帯電性を併

せ持つトナーを得ることを目的に鋭意検討した。本発明はこれに基づいてなされたものである。

本発明によれば、以下に示すトナー及びトナーの製造方法が提供される。

(1) 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて、粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物を含むことを特徴とする画像形成用トナー。

(2) 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて、粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも脱溶剤時に該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物からなるゲル構造を含むことを特徴とする画像形成用トナー。

(3) 該ポリエステル樹脂の酸価が  $3 - 45 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) 記載の画像形成用トナー。

(4) 該金属アルコラート及び又は金属キレートの金属イオンがアルミニウム、チタン及びジルコニウムの中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(5) 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて、粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物を含むことを特徴とする画像形成用トナーの製造方法。

により解決される。

#### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明者等は、本発明の課題を解決するために鋭意検討し、水媒体中でポリエステル樹脂を基体としたトナーを得る方法において、トナーを構成する樹脂が脱溶剤時に金属キレートによる 3 次元架橋構造を有することによりトナーの低温定着性の向上及び耐高温オフセットの向上さらには、架橋構造を得るのにイソシアネートなどの含窒素化合物を含有しないことにより、非常に安定な負帯電性トナ

ーが得られることを見いだした。

### 【0012】

本発明のトナーは、その構成成分としてバインダー樹脂、着色剤、ワックス、を含み、必要に応じて帯電制御剤、有機樹脂微粒子、及びその他の添加剤を含む。

本発明で用いられるバインダー樹脂としては、特に限定される物ではなく、有機溶剤に可溶で有れば公知のポリエステル樹脂が使用される。例としてポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物などが挙げられる。ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、炭素数2~18のアルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、ドデカンジオールなど)；炭素数4~1000のアルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；炭素数5~18の脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；炭素数12~23のビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールまたはビスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 $\alpha$ -オレフィンオキサイドなど)付加物(付加モル数は2~20)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類(特にビスフェノールA)のアルキレンオキサイド付加物(特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの2~3モル付加物)、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコール(特にエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール)との併用である。併用の場合の比率は、ビスフ

ェノール類のアルキレンオキサイド付加物が、通常30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価~8価またはそれ以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類の炭素数2~18のアルキレンオキサイド付加物(付加モル数は2~20)などが挙げられる。

### 【0013】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、炭素数2~20のアルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸(特にアジピン酸およびドデセニルコハク酸)および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸(特にイソフタル酸およびテレフタル酸)である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

### 【0014】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]のモル比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/2、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.3/1~1/1.3である。

## 【0015】

本発明におけるバインダー樹脂は、好ましくは、かかる樹脂を2種以上組み合わせることにより使用される。すなわち、酸価を含有するポリエステル樹脂と酸価を含有しないポリエステルであって、酸価を含有するポリエステル樹脂が製造工程中の脱溶剤時に金属アルコラート及び又は金属キレートと反応し3次元架橋構造を取ることにより、低温定着性と定着温度幅確保のバランスを取る。酸価を含有するポリエステル樹脂の酸価は、通常3-50 mg KOH/g、好ましくは4-45 mg KOH/g、さらに好ましくは5-40 mg KOH/gである。酸価3 mg KOH/g未満のバインダー樹脂のみで構成された場合は、金属アルコラート及び又は金属キレートとの反応が進まず、3次元構造が不十分であり、定着温度幅の確保がとれない。また、酸価50 mg KOH/g以上の場合は、架橋構造が密になりすぎて、定着温度幅がとれない。このような酸価を持つ樹脂と酸価を持たない樹脂との配合比は、トナー中で重量比2/98~65/35、好ましくは5/95~60/40、さらに好ましくは10/90~50/50である。ポリエステル樹脂のTgは、通常0~100℃、好ましくは5~90℃、さらに好ましくは10~80℃である。

## 【0016】

ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、1000~50000、好ましくは2000~40000、さらに好ましくは3000~30000である。1000未満の樹脂、特に酸価を持つポリエステル樹脂として使用した場合は、定着温度領域を保持できなくなり、50000以上の樹脂、特に酸価を持たないポリエステル樹脂として使用した場合は、低温定着性が発現しない。

## 【0017】

本発明における金属アルコラート及び又は金属キレート化合物とは、有機溶媒に可溶であり、トナー作成時における有機溶媒が除去された時点で速やかに樹脂の酸価発生部位とキレート架橋反応を起こす物で有れば、特に限定される物ではなく、公知の化合物が用いられる。好ましくは、金属部位が2価以上である群から選ばれる。さらに好ましくは、金属部位がアルミニウム・ジルコニア・チタンからなる化合物が用いられる。具体的には、アルミニウムトリメチラート、アル

ミニウムトリエチラート、アルミニウムトリ *n* プロピレート、アルミニウムイソプロピレート、モノ *sec* ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリ *sec* ブチラート、アルミニウムトリ *t* ブチラートなどのアルコラートがあり、キレート化合物としては部分及び又は全部位にケトエノール型の配位子がつく化合物群より選ばれる。具体的には、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジアルキレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテートアルキルがある。さらには、これら化合物の環状化合物もあげられる。金属をジルコニアとした場合は、ジルコニアトリメチラート、ジルコニアトリエチラート、ジルコニアトリ *n* プロピレート、ジルコニアイソプロピレート、モノ *sec* ブトキシジルコニアジイソプロピレート、ジルコニアトリ *sec* ブチラート、ジルコニアトリ *t* ブチラートなどのアルコラートがあり、キレート化合物としては部分及び又は全部位にケトエノール型の配位子がつく化合物群より選ばれる。具体的には、エチルアセトアセテートジルコニアジイソプロピレート、ジエチルアセトアセテートジルコニアイソプロピレート、ジルコニアトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートジルコニアジアルキレート、ジルコニアモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、ジルコニアトリスエチルアセトアセテートアルキルがある。さらには、これら化合物の環状化合物もあげられる。金属をチタンとした場合は、チタントリメチラート、チタントリエチラート、チタントリ *n* プロピレート、チタンイソプロピレート、モノ *sec* ブトキシチタンジイソプロピレート、チタントリ *sec* ブチラート、チタントリ *t* ブチラートなどのアルコラートがあり、キレート化合物としては部分及び又は全部位にケトエノール型の配位子がつく化合物群より選ばれる。具体的には、エチルアセトアセテートチタンジイソプロピレート、ジエチルアセトアセテートチタンイソプロピレート、チタントリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートチタンジアルキレート、チタンモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、チタントリスエチルアセトアセテートアルキルがある。さらには、これら化合物の環

状化合物もあげられる。本発明に基づくトナーにおいて、低温定着性・良好なる定着温度幅・良好なる負帯電性を発現させるため金属アルコラート及び又は金属キレートは、酸価を持つポリエステル樹脂の酸価発生官能基と金属価数モル比において0.3～2.5倍、好ましくは0.4～2.4倍、さらに好ましくは0.5～2.3倍量を含有させることが好ましい。0.3倍モル未満の場合は、架橋反応密度が少なく、良好なる定着温度幅が得られない。また、2.5倍モル以上の場合も3次元架橋反応の密度が少なく同様の結果となる。

#### 【0018】

本発明に用いられる着色剤は、無機顔料または有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでも良い。これらの具体的な例としては、カーボンプラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローとしてベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタとしてキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンとしてフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。これらの内、シアン着色剤としては、ピグメントブルー15:3、イエロー着色剤としてはピグメントイエロー74、ピグメントイエロー93、マゼンタ着色剤としてはキナクリドン系化合物が好ましく用いられる。着色剤の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して2～25重量部の範囲が好ましい。

#### 【0019】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげたポリエステル系樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、ス

チレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0020】

本マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0021】

本発明のトナーにおいて必要に応じて用いられる帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができ、金属キレート類、有機酸の金属塩、含金属染料、ニグロシン染料、アミド基含有化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物及びそれらの金属塩、ウレタン結合含有化合物、酸性もしくは電子吸引性の有機物質が挙げられる。また、カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、負

帯電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4, 4'-メチレンビス〔2-〔N-(4-クロロフェニル)アミド〕-3-ヒドロキシナフタレン〕等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し0.01~10重量部用い、更に好ましくは0.1~10重量部用いる。本発明に用いられるワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールビスステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち、好ましいものはポリアルカン酸エステルである。トナー中のワックスの含有量は通常0~40重量%であり、好ましくは2~30重量%、特に好ましくは3~25重量%である。

#### 【0022】

本発明トナーの製法としては、水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて、粒子を形成させるトナー製造方法であれば公知の製造方法によって製造される。以下にその好ましい例を示すが、この方法に限定されるものではない。

#### 【0023】

有機溶媒に溶解させたポリエステル樹脂と着色剤と金属アルコラート及び又は

金属キレートからなる分散体を水系媒体中に分散させてトナー粒子母体を形成させ、ついで有機溶剤を除去して目的のトナー粒子を得る。水系媒体中でトナー粒子母体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に上記分散体を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

#### 【0024】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは $10 \sim 98^\circ\text{C}$ である。

#### 【0025】

分散体100部に対する水系媒体の使用量は、通常 $50 \sim 2000$ 重量部、好ましくは $100 \sim 1000$ 重量部である。 $50$ 重量部未満では分散体の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。 $20000$ 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドンなど）、無機粉末（炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ微粉末など）および界面活性剤（ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤など）など公知のものが使用できる。アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナ

トリウム等があげられる。

#### 【0026】

さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。また、(メタ)アクリル酸などを共重合した乳化重合エマルジョンなども効果的に分散安定化させる。

#### 【0027】

本発明における有機溶剤としては、ポリエステル樹脂を溶解させる溶剤で有れば公知のモノが使用できるが、沸点100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、THFなどが挙げられる。分散体100部に対する有機溶剤の使用量は、通常10～500部、好ましくは20～400部、さらに好ましくは50～300部である。水系媒体に分散されたトナー母粒子から有機溶剤を除去する方法としては、公知の常圧または減圧下にて加温し除去技術が用いられる。この時、本発明の酸価を持つポリエステル樹脂と金属アルコラート及び又は金属キレートが架橋反応をおこし、イソシアネート等の反応と異なり、速やかに終了する。

#### 【0028】

このトナー粒子母液を遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥することによって本発明のトナーが得られる。得られた粉末を乾燥する方法としては、気流式乾燥機、振動流動乾燥機、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循環乾燥機など公知の設備を場合により組み合わせて用いて行うことができる。また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

#### 【0029】

本発明のトナーは、必要により流動化剤等の添加剤と共にもちいることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量

部に対して、0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部用いられる。

#### 【0030】

さらに、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05～10重量部程度が好適である。

#### 【0031】

本発明の画像形成用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したモノや磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

#### 【0032】

高解像度の画像形成を行うには、トナーの体積平均粒径としては3～8 $\mu$ mが好ましく、4～7 $\mu$ mが更に好ましい。また、粒度分布としては、体積平均粒径／個数平均粒径の値が1～1.25であるものが好ましい。このようなトナーを容易に製造するという観点から、上記方法により本発明のトナーを製造するのが好ましい。

#### 【0033】

本発明のトナーは、これを一成分現像剤あるいは二成分現像剤のいずれで用いる場合においても、トナー容器に充填される。そしてトナーが充填されたトナー容器は、画像形成装置とは別途に流通され、ユーザーが画像形成装置に装着して画像形成するのが、一般的である。

前記トナー充填のために用いられる容器は限定的でなく、従来のボトル型あるいはカートリッジ型に限らず用いられる。

また、画像形成装置は、電子写真法によって画像を形成するための装置であれ

ば限定されず、例えば複写機やプリンター等が包含される。

#### 【0034】

以下において、本明細書で示した物性値の測定に用いた方法及び装置について具体的に示す。

#### 【0035】

##### (1) 樹脂のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

このT<sub>g</sub>は、理学電機社製のR i g a k u T H R M O F L E X T G 8 1 1 0により、昇温速度10℃/minの条件にてDSC測定を行い、そのDSC測定での2回目の昇温時における接線法により求める。

#### 【0036】

##### (2) 樹脂の酸価及び水酸基価

これらの測定方法は、J I S K 0 0 7 0に規定の方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサンまたはTHF、オルトージクロロベンゼン等の溶媒を用いる。

#### 【0037】

##### (3) 樹脂の分子量分布

G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) を用いて測定する。この場合の測定は、以下のようにして行う。

145℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶離液として0.3%BHT入りのオルトージクロロベンゼンを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.3重量%に調整した樹脂の140℃オルトージクロロベンゼン溶解液を50～200μl注入して測定する。

測定機としては、W a t e r s 製150CV型、カラムとしてS h o d e x A T - G + A T - 8 0 6 M S (2本) を用いることが出来る。

試料の分子量測定に当っては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。スライス幅は0.05秒である。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、P r e s s u r e C h e m i c a l C o. 又は東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、5

、 $1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.16 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

#### 【0038】

##### (4) 離型剤のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）

前記樹脂のT<sub>g</sub>測定と同様に測定する。

#### 【0039】

##### (5) トナーの平均粒径及び粒度分布

トナーの平均粒径及び粒度分布は、カーコールターカウンター法により測定される。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターT A-IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）があげられる。本発明においてはコールターカウンターT A-II型を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研社製）と、P C 9 8 0 1 パーソナルコンピュータ（NEC製）とを接続し測定した。

#### 【0040】

##### (トナーの個数分布及び体積分布の測定方法)

この測定を行うには、まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて形成した約1%NaCl水溶液である。例えば、ISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3.17～4.00μm未満；4.00～5.04μm未満；5.04～6.35μm未満；6.35～8.00μm未満；8.00～10.08μm未満；10.08～12.70μm未満；12.70～16.00μm未満；16.00～20.20μm未満；20.20～25.40μm未満；25.40～

32.00  $\mu\text{m}$ 未満; 32.00~40.30  $\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00  $\mu\text{m}$ 以上乃至40.30  $\mu\text{m}$ 未満の粒子を対象とする。

トナーに係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径 ( $D_v$ ) と、その個数分布から求めた個数平均粒径 ( $D_n$ ) により、その比  $D_v/D_n$  を求めた。

#### 【0041】

##### 【実施例】

以下、本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、部数はすべて重量部である。

#### 【0042】

##### ポリエステル樹脂の製造例

表1に示す原材料を、冷却管・攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に入れ、さらにジブチルチンオキサイド1部およびハイドロキノン0.05部を入れて、常圧で180℃で8時間反応させた後、200℃に昇温して+10~15 mmHgの減圧下で目的とする軟化点  $F_1/2$  に達するまで反応させ、目的とする樹脂を合成した。得られた樹脂の物性を表1に示す。

#### 【0043】

##### トナーの製造例1

攪拌棒および温度計をセットした容器に、ポリエステル樹脂A1を382部、ポリエステル樹脂A2 68部、カルナバWAX 23部、カーボンブラック (キャボット社製 リーガル400R) 36部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84: オリエント化学工業) 5部、アルミニウムトリスアセチルアセトネート 0.09部、酢酸エチル 510部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、そのまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで本溶解液をビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度1 kg/h r ディスク周速度6 m/秒、0.5 mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、十分にカーボンブラック、WAXの分散を行い、着色された有機溶剤分散液を得た。

#### 【0044】

次いで、別の容器に脱イオン1050部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム 7. 6 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 2. 6 部、カルボキシメチルセルロース（第一工業製薬社製 セロゲン BSH） 2. 5 部を混合攪拌し、水溶液を得た。

次いで、上記水溶液に上記着色された有機溶剤分散液を加え、TKホモミキサー（特殊機化製）で回転数 13, 000 rpm で 30 分間混合しトナー母粒子分散液を得た。攪拌機および温度計をセットした容器に、トナー母粒子分散液を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、トナースラリーを得た。このスラリー液よりトナーをろ別・乾燥してトナーを得た。トナーの体積平均粒径 4. 65  $\mu\text{m}$ （マルチサイザーで測定）であった。このトナー 100 部に疎水化シリカ（日本アエロジル社製 R-972） 1. 5 部をヘンシェルミキサーを用い加えて評価検体とした。

#### 【0045】

#### 実施例 2～6

表 3 に示すように、ポリエステル樹脂、WAX 等を変更し、実施例 1 と同様にしてトナーを作成した。

#### 【0046】

#### 比較例 1

実施例 1 において、アルミニウムトリスアセチルアセトネートを加えない以外全く同様にして、比較例 1 のトナーを得た。

#### 【0047】

#### 比較例 2

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ポリエステル樹脂 A 1 100 部、トリレンジイソシアネート（TDI） 20 部、ジブチルチンオキサイド 0. 5 部、酢酸エチル 80 部を入れ、常圧酢酸エチル還流下で 3 時間反応し、さらに冷却した後、減圧下で酢酸エチルを除去してイソシアネート末端ポリエステル樹脂 B 1 を得た。実施例 1 において、ポリエステル樹脂 A 2 をポリエステル樹脂 B 1 とする以外全く同様にして、比較例 2 のトナーを得た。

#### 【0048】

[評価方法]

各実施例で作成したトナーの特性評価方法について、説明する。

#### 1) 定着性評価

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した(株)リコー製複写機 MF 2200 定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6200 紙をセットし複写テストを行った。このときの結果を表 4 に示した。

定着温度を変化させてコールドオフセット温度(定着下限温度)とホットオフセット温度(耐ホットオフセット温度)を求めた。従来の低温定着トナーの定着下限温度は 140~150℃程度である。尚低温定着の評価条件は、紙送りの線速度を 120~150 mm/sec、面圧 1.2 Kg/cm<sup>2</sup>、ニップ幅 3 mm、高温オフセットの評価条件は紙送りの線速度を 50 mm/sec、面圧 2.0 Kg/cm<sup>2</sup>、ニップ幅 4.5 mm と設定した。

各特性評価の基準は以下のとおりである。

##### ①低温定着性(5段階評価)

- ◎; 120℃未満
- ; 120~130℃
- ; 130~140℃
- △; 140~150℃
- ×; 150℃以上

##### ②ホットオフセット性(5段階評価)

- ◎; 201℃以上
- ; 200~191℃
- ; 190~181℃
- △; 180~171℃
- ×; 170℃以下

【0049】

#### 2) 帯電量測定方法

キャリアとしてパウダーテック社製 FL-100 とトナーをトナー濃度 5% になるよう現像剤調整し、ボールミルにて 1 hr 攪拌した後、現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。

## 【0050】

## 3) 貯蔵安定性の評価

ガラス容器にトナーを充填し、50℃の恒温槽にて24時間放置する。このトナーを24℃に冷却し、針入度試験(JISK2235-1991)にて針入度を測定する。この値が大きいトナー程、熱に対する保存性が優れている。この値が5mm以下の場合は、使用上問題が発生する可能性が高い。

針入度に基づく熱保存性の判定基準は次の通りである。

◎貫通、○25mm以上、□20～25mm、△15～20mm、×15mm未満

表3に実施例に置けるトナーの評価結果を示す。

## 【0051】

【表1】

ポリエステル樹脂の合成組成及び物性

アルコール成分	単位	ポリエステル樹脂ナンバー						
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
BPA-PO	重量部	1150	1610	1150	805	1035	1725	1150
BPA-EO	重量部	1010	525	1050	707	1010	505	1131
1,4ブタンジオール	重量部	0	0	0	113	0	23	0
1,6ヘキサンジオール	重量部	0	0	0	0	35	30	0
エチレングリコール	重量部	0	12	0	0	0	0	0
酸成分								
テレフタル酸	重量部	822	913	598	664	664	747	598
フマル酸	重量部	0	0	0	0	29	46	0
コハク酸	重量部	0	65	165	153	118	59	177
無水トリメリット酸	重量部	0	19	77	0	38	96	67
ガラス転移点温度	℃	58	67	45	53	51	66	53
F1/2	℃	110	98	107	111	105	114	100
分子量Mw		5920	5580	6380	5530	8100	7310	4550
AV	mgKOH/g	1.2	30.5	8.6	28	20.3	14.5	6.8

## 【0052】

【表 2】

実施例 トナーの合成組成

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリエステル樹脂A1	重量部	383	360	405	383	383	360
その他のポリエステル樹脂	重量部	A2 68	A3 90	A4 45	A5 68	A6 68	A7 90
WAX種	重量部	カルナバ 23	カルナバ 27	カルナバ 19	B-WAX 36	B-WAX 29	B-WAX 23
アルミニウムトリシアセチルアセトネート	重量部	0.09	0.034	0.058	0.062	0.044	0.033

B-WAX:ペンタエリスリトールテトラベヘネート

【0053】

【表 3】

実施例・比較例評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
最低定着温度	◎	◎	○	◎	○	○	○	×
オフセット発生温度	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	○
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	○	○	×	◎
帯電量 $\mu\text{C/g}$	-14.6	-20.1	-8.8	-15.5	-22.8	-11	-10.2	+15.8

【0054】

【発明の効果】

以上の如き本発明によれば、低温定着性と定着温度幅確保を両立させ良好なる帯電性を示すトナー、及びその製造方法を提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充分な低温定着性・広範囲な定着温度領域の確立及び良好なるトナー帯電性による高精細画像を得ることを目的とした画像形成用トナーを提供する。

【解決手段】 水系媒体中に有機溶剤に熱可溶性組成物及び着色剤からなるトナー組成物を分散させて、粒子を形成させるトナー製造方法において、少なくとも該熱可溶性組成物が酸価を持つポリエステルと金属アルコラート及び又は金属キレート化合物を含むことを特徴とする画像形成用トナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 5 4 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー